

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-094881**

(43)Date of publication of application : **19.04.1991**

(51)Int.Cl.

B09B 3/00

B09B 3/00

C02F 11/00

C02F 11/00

(21)Application number : **02-218858**

(71)Applicant : **MONSANTO CO**

(22)Date of filing : **20.08.1990**

(72)Inventor : **FISHER DAVID O
LANNERT KENT P**

(30)Priority

Priority number : **89 396420** Priority date : **21.08.1989** Priority country : **US**

(54) TREATMENT OF WASTE CONTAINING HEAVY METAL COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a useful method of treating wastes contg. heavy metal compds. by neutralizing and oxidizing the wastes contg. the heavy metal compds., then solidifying the oxidized wastes by using a customarily used inorg. binder.

CONSTITUTION: Arsenic compds., such as arsenic pentasulfide, arsenic trifluoride, arsenic acid, calcium arsenate and calcium arsenide, are contained together with other impurities in the aq. sludge wastes from a chemical process for production of phosphoric acid. The acidic sludge is first neutralized to a pH within a range from about 7 to 10 by sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxide, lime or the like. The neutralized aq. wastes are then oxidized by an oxide, such as hypochlorous acid, nitric acid or hydrogen peroxide. Finally, the wastes are solidified by the inorg. binder contg. lime and silica and alumina, lime and magnesia or silica and alumina as well as iron oxide. Thus, the useful method for treating the wastes contg. the heavy metal compds. is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-94881

⑤Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)4月19日

B 09 B 3/00

3 0 1

S

6525-4D

3 0 4

J

6525-4D

B

6525-4D

C 02 F 11/00

1 0 1

J

7824-4D

Z

7824-4D

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全6頁)

⑭発明の名称 重金属化合物を含有する廃棄物の処理方法

⑮特 願 平2-218858

⑯出 願 平2(1990)8月20日

優先権主張 ⑰1989年8月21日⑱米国(US)⑲396420

⑳発 明 者 デビッド オスカー アメリカ合衆国ミズリー州チェスターフィールド, エイ
 フィツシャー 1 ボンベイ 1183

㉑発 明 者 ケント フィリップ アメリカ合衆国イリノイ州フリーバーグ, アデレ ストリ
 ランナート ート 600

㉒出 願 人 モンサント カンパニ アメリカ合衆国ミズリー州セントルイス, ノース リンド
 ー バーク ブールバード 800

㉓代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

重金属化合物を含有する廃棄物の処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) (1) 廃棄物を中和し、(2) 該中和された廃棄物を酸化し、次いで(3) 該酸化された廃棄物を慣用の無機結合剤を使用して固化することを包含して成る重金属化合物を含有する廃棄物の処理方法。

(2) 廃棄物がリン酸の製造のための化学工程からの水性スラッジ廃棄物である請求項1記載の方法。

(3) 廃棄物がヒ素含有廃棄物である請求項2記載の方法。

(4) 廃棄物を水酸化カルシウムにより中和する請求項2記載の方法。

(5) 廃棄物を過酸化水素により酸化する請求項4記載の方法。

(6) 水硬セメントを使用して廃棄物を結合する請求項5記載の方法。

(7) 水硬セメントをポルトランド I セメント及びポルトランド V セメントより成る群から選択する請求項6記載の方法。

(8) (1) 廃棄物を水酸化カルシウムにより中和し、(2) 該中和された廃棄物を過酸化水素により酸化し、(3) 次いで該酸化された廃棄物を水硬セメントを使用して固化することを包含して成る、リン酸の製造のための化学工程からの水性スラッジ廃棄物の処理方法。

(9) 水性スラッジを約7から約10までのpHの範囲において中和し、該中和された廃棄物を10～2000%モル過剰の過酸化水素を使用して酸化し、次いで該酸化された廃棄物を約10対1から1対10までの範囲におけるセメント対スラッジの乾燥固体重量比を使用して固化する請求項8記載の方法。

(10) 水性スラッジを約8から約9までのpHの範囲において中和し、該中和された廃棄物を10～500%モル過剰の過酸化水素を使用して酸化し、次いで該酸化された廃棄物を約5対1から1対2

までの範囲におけるセメント対スラッジの乾燥固体重量比を使用して固化する請求項8記載の方法。

1. 発明の詳細な説明

発明の背景

本発明は重金属化合物を含有する廃棄物を中和し、該中和された廃棄物を酸化し、次いで慣用の無機結合剤を使用して該酸化された廃棄物を固化させることによる前記廃棄物を処理する方法に関する。

ポルトランドセメントのような、不溶性固体廃棄物を形成する慣用の無機結合剤を使用して結合することによる液体廃棄物の処理は当業界に周知である。米国特許第3,980,558号明細書は可溶性及び不溶性のヒ素を含有する、リン酸製造からの水性スラッジを水硬セメントにより処理して岩石状の固体塊を形成することを開示している。ヒ素は固体中に取り入れられ、それにより周囲環境に浸出されることが防止される。pHの調整については開示されていない。

特開昭47-31869号公報はpHを6.0か

ら7.5までの範囲に調整してメッキ廃水から重金属を沈殿させ、次いでセメントと混合して固体塊を形成することによる重金属含有廃棄物の処理を開示している。

米国特許第4,113,504号明細書はひる石(vermiculite)とセメントとを使用して重金属含有スラッジ廃棄物を固定することを開示している。ヒ素含有スラッジの2^試料が固定前に石灰を使用してpH11に調整されている。

米国特許第4,116,705号明細書は危険廃棄物をアルミノケイ酸塩及びポルトランドセメントにより処理して固体塊を形成することを開示している。酸性試料に対しては、危険廃棄物の所望の混合順序は最初にポルトランドセメントと混合し、次いでアルミノケイ酸塩と混合するのである。pHの調整については開示されていない。

米国特許第4,118,243号明細書は硫酸イオンならびに第一鉄及び/又は第二鉄イオンの存在下に水性廃棄物と硫酸及び水酸化カルシウムとを反応させて不溶性のオルトヒ酸鉄及びジヒ酸

鉄を精製させることによるヒ素含有廃棄物の処理方法を開示している。この方法は混合物が4.0から10.5までの範囲のpHにあることを推奨している。なぜならば低pHは浸出液中のヒ素の量を増加させるからである。

米国特許第4,142,912号明細書は廃棄物と、ポルトランドセメント、砂、1種又はそれ以上の水溶性のマンガン塩又はアルカリ土類金属塩、及び水とを混合して岩石状物質を形成することによるヒ素含有廃棄物の処理方法を開示している。この特許明細書は浸出性を減少させるためには水酸化カルシウムの使用は塩化カルシウムの使用よりも劣ることを教示している。

米国特許第4,149,968号明細書は廃棄物とベントナイト粘土及びポルトランドセメントとを混合することによる水性の危険な産業廃棄物の処理方法を開示している。鋼の酸洗い溶液の1^試料が、処理前に石灰を使用して12.0にpH調整され、二酸化硫黄スクラビング工程からの清澄器流出物が5.5の未調整pHにおいて処理され

ている。

米国特許第4,329,179号明細書はアルミン酸三カルシウムを含有しない水硬セメントと混合することによるヒ素含有廃棄物の処理方法を開示している。pHの調整についてはなんら開示していない。

上記特許明細書のいずれもが、廃棄物を中和し、該中和された廃棄物を酸化し、次いで慣用の無機結合剤を使用して該酸化された廃棄物を固化することにより、重金属化合物を含有する廃棄物を処理する本発明の方法を開示していない。

本発明方法は、周囲環境中における毒性物質の浸出を効果的に減少させ、それにより地下水系及び地表水の汚染を排除する、重金属含有廃棄物の処理手段を提供するものである。

発明の要約

本発明は重金属化合物を含有する廃棄物を中和し、該中和された廃棄物を酸化し、次いで該酸化された廃棄物を慣用の無機結合剤を使用して固化することによる前記廃棄物の処理方法である。

発明の詳細な記載

本発明方法は重金属化合物を含有する廃棄物の処理に対して有用である。更に詳しくは本発明方法は、リン酸の製造のための化学工程からの水性スラッジ廃棄物の処理に対して有用である。特に興味があるのはリン酸の製造において生成される硫化ヒ素含有水性濾過助剤スラッジである。これらのスラッジは通常には例えば五硫化ヒ素、三硫化ヒ素、ヒ酸、ヒ酸カルシウム、及びヒ化カルシウムのようなヒ素化合物としてヒ素約2%までの、望ましくない高水準のヒ素を、硫化金属及びその他の硫黄化合物のようなその他の不純物と共に含有する。該水性スラッジは通常には、ケイソウ土濾過助材、不溶性のヒ素、硫黄、鉄、リン及びその他の化合物のような広範囲の種々の無機化合物を包含する固体内容物約30～40容量%を更に含有する。

水性スラッジの流れは典型的には4以下のpHを有して酸性である。酸性スラッジを中和する方法は臨界的ではなく、例えば水酸化ナトリウム、水

酸化カリウム、水酸化カルシウム、石灰又はそれらの混合物の使用ような任意の多数の周知の中和方法を使用することができる。水酸化カルシウムは好ましい中和剤である。なぜならば、それは固化用に使用されるセメントの成分であり、生成された固体に悪影響を及ぼさないからである。水性スラッジが中和されるにつれて硫化ヒ素が溶解し、該水性スラッジの色が典型的には黄色から灰色に変る。水性スラッジは好ましくは約7から約10までの範囲のpHに中和され、最も好ましい範囲は約8から9までである。

次いで該中和された水性廃棄物を酸化する。酸化方法は臨界的ではなく、次亜塩素酸、硝酸または過酸化水素のような酸化物を使用する任意の多数の周知の方法であることができる。過酸化水素の使用は好ましい方法である。なぜならば過酸化水素は中和すべき残留酸を残さないからである。酸化剤として酸が使用されるならば、酸は次の固化工程前に中和されなければならず、さもないと固体生成物の性質に悪影響を及ぼすことがある。

もしも酸化用に過酸化水素が使用されるならば酸化を行うために10～2000%モル過剰の範囲におけるモル過剰の過酸化水素が使用される。好ましい範囲は約10%から約500%のモル過剰である。

単独で行われる中和工程又は酸化工程のいずれかの使用は環境への重金属の浸出を減少させるためには効果的でないということがわかった。本発明方法によれば、無機結合剤を使用して生成した固体からの重金属の浸出を解除するためには中和と酸化との両方の組合せが必要である。

中和及び酸化後における本発明方法の最終工程は水硬セメントのような慣用の無機結合剤を使用する固化である。この結合剤は石灰とシリカ及びアルミナ、石灰とマグネシア、又はシリカとアルミナ及び酸化鉄とのすべての混合物を包含する。これらの混合物は水と混合した場合、岩石状固体を形成し始める。水硬セメントは水硬石灰、グラビール (grappier) セメント、プゾラン (pozzolana) セメント及びポルトランド セメントを包含する。

タイプV ポルトランド セメントすなわち耐硫酸塩ポルトランド セメントが好ましい。なぜならば、該耐硫酸塩ポルトランド セメントは固体塊からのヒ素の浸出性をより一層効果的に減少させるからである。該処理された廃棄物はセメントのみと混合することができ、あるいは粘土、ベントナイト、カオリン、石灰石、小石又はその他の不活性骨材のような種々の添加剤と混合することができる。好ましくは水硬セメントは廃棄物のみと混合する。

取り入れられた重金属化合物が周囲水分に露出された場合に本質的に浸出されないような、岩石状固体における圧縮強度及び多孔性が凝結と同時に与えられる量のセメントを処理廃棄物と混合する。乾燥固体の重量比で表わされるセメント対スラッジの量は通常には約10対1から1対10までの範囲、好ましくは約5対1から1対2までの範囲内である。より低いセメント対乾燥固体比 (< 5.0) を使用することが好ましい。なぜならば本発明の処理方法は、より少量のセメントを

使用することにより、より一層経済的になるからである。浸出液中における重金属の濃度を減少させるに当たっての中和工程及び酸化工程の効果がより一層明白になるのは、これらの低比率においてのことである。より高い比率(>5)においては、中和及び酸化の効果は、恐らくは混合物中において、より多量のセメントを有する希釈効果(dilution effect)の故に減少する。

乾燥セメントの重量対固体を混合するに十分な水の重量の比は通常には約10対1から2対1までの範囲内、好ましくは約6対1から2対1までの範囲内である。もしも混合物中において不十分な量のセメントが使用されるならば、得られる固体の圧縮強度は減少する。もしも過剰量のセメントが使用されるならば水、スラッジ及びセメントは適当に混合することができず、得られる固体の圧縮強度が同様に減少する。

処理されたスラッジとセメントとの混合は密接な混合物を得るための任意の慣用の技術を使用して行うことができる。該混合物は凝固して高い圧

縮強度を有し、水に不溶性で、かつ実質的に水を通さない連続的な岩石状固体塊を形成する。更に重要なことには該重金属の浸出性は極めて低く、典型的には約0.1〜約1.0ppmの範囲内である。通常には該混合物は約12時間から24時間までに固化する。

下記の実施例は本発明を例証するものであり、いかなる態様においても特許請求の範囲を限定するものではない。

実施例

ヒ素化合物を含有する、リン酸の製造からの水性スラッジの試料を処理のために入手した。該スラッジ中の固体を沈降させ、上澄液をデカントして湿潤した固体塊(cake)を供給し、それを100度において約16時間乾燥し、次いで秤量することにより、スラッジ試料中の乾燥固体の量を測定した。乾燥固体の100分率を下記表1において重量%として示す。酸、ヒ素及び硫酸に対する未処理試料の分析値をも下記表1において重量%として示す。本発明の目的のため、すべての酸をリ

ン酸と仮定し、その量を水酸化ナトリウムによる滴定によって測定した。

表 1

未処理スラッジ試料の分析値

試料	水	固体	酸	ヒ素	硫酸
1	46.1	53.9	1.2	1.7	2.1
2	33.3	66.7	31.7	1.2	1.4

下記の実施例及び対照例においてセメント対乾燥固体の比は0.5から10.0までにわたって変動した。40重量%のセメントが使用されるように水の量を調整した。通常にはpH約9において、濾過ケーキが黄色から灰色に変色するまで水酸化カルシウムを添加することによりスラッジ試料を中和した。次いで該中和されたスラッジ試料を、約10重量%の化学量論的過剰量における過酸化水素を使用して酸化した。

500gから2000gまでのスラッジ、ならびに指示量の水、水酸化カルシウム、過酸化水素

及びセメントを上記の順序で添加使用して、水性スラッジ試料をホバート(Hobart)(商標)強力ミキサー中において処理した。全成分をミキサーに添加した後、それらを約5分間混合した。もしも流体ペーストが形成されなかったならば追加の水を添加し、次いで約5分間混合した。該流体ペーストを4オンス(0.12ℓ)の標本カップに注ぎ入れ、指示される日数にわたって固化した。該固体試料を下記に示すようにして分析した。

固体の浸出性をFederal Register、第51巻、第114号、1986年6月13日発行、第21685頁(参考として本明細書に組み入れる)に開示されているToxicity Characteristic Leaching Procedureにより測定した。この手順を使用して固体試料を、3/8インチ(9.5mm)のふるいを通すのに十分に小さい小片に破砕した。次いで該固体を酢酸溶液と混合し、18時間にわたって浸出した。抽出容器を30rpmの速度で回転させることにより試料及び溶液をかきまぜた。浸出液中のヒ素の量を液体クロマトグラフ

イーにより測定した。固体を29日から678日までの範囲にわたって保存(cure)し、浸出性について試験した。分析の結果を表2、3、4及び5に示す。特に指示がない限り、全ての結果は重量%である。

表2において未中和かつ未酸化試料(C-1～C-7)と本発明の試料、すなわち中和され、かつ酸化された試料(実施例1～7)との比較を示す。使用された水性スラッジ試料は試料1であり、セメント対固体の重量比は5であり、pHは約9に調整された。本発明の試料に対して浸出液中におけるヒ素の有意の減少が観察された。

試 料	ポルトランド セメント の種類	保存(cure) 日数	浸出液中の ヒ素(ppm)
1	I	55	0.20
2	I	265	0.38
C-1	I	51	2.60
C-2	I	281	4.4
3	V	73	0.10
4	V	171	0.10
5	V	294	0.13
6	V	368	0.14
7	V	602	0.30
C-3	V	87	0.52
C-4	V	198	0.87
C-5	V	296	2.86
C-6	V	333	1.66
C-7	V	663	3.6

表3において未中和かつ未酸化試料(C-8～C-12)と、中和されたけれど酸化されていない試料(C-13～C-17)との比較を示す。使用した水性スラッジ試料は試料1であり、使用したセメントはポルトランドIであり、セメント対固体の重量比は5であり、pHは約9に調整した。未調整試料はpH約2を有した。中和された試料対未中和の試料については殆んど、又は全く改良が観察されなかった。

試 料	保存(cure)日数	浸出液中の ヒ素(ppm)
C-8	35	1.70
C-9	75	1.69
C-10	96	1.83
C-11	301	4.12
C-12	678	6.90
C-13 (中 和)	34	1.36
C-14 "	76	1.79
C-15 "	103	1.68
C-16 "	300	4.64
C-17 "	677	6.40

未中和かつ未酸化試料(C-18～C-22)対酸化されたけれども未中和の試料(C-23～C-27)の比較を表4に示す。使用した水性スラッジ試料は試料2であり、使用したセメントはポ

表 4

未中和かつ未酸化試料対酸化された試料

試 料	セメント対固体 比	保存(cure) 日数	浸出液中の ヒ素(ppm)
C-18	0.5	50	90.0
C-19	0.5	592	180.0
C-20	1.0	135	120.0
C-21	3.0	595	9.10
C-22	5.0	138	0.77
C-23 (酸化)	0.5	70	235.0
C-24 "	0.5	654	200.0
C-25 "	1.0	102	18.87
C-26 "	3.0	654	2.7
C-27 "	5.6	51	0.22

表5において中和かつ未酸化試料(C-28～C-30)と本発明の試料、すなわち中和され、かつ酸化された試料(実施例8～12)との比較を示す。使用した水性スラッジは試料1であり、

ルトランドIでありセメント対固体の比は0.5から5.0までの範囲において変動し、未調整のpHは約2であった。低いセメント対固体比、例えば0.5及び1.0においては酸化された試料は浸出液中において未酸化試料よりも高いヒ素濃度を有した(C-18、C-19及びC-20対C-23、C-24及びC-25参照)。高いセメント対固体比、例えば3.0及び5.0において浸出液濃度の相違は、恐らくはマトリックスの形成における処理試料中の大量のセメントからの効果に起因して小さかった(C-21及びC-22対C-26及びC-27参照)。

表 5

中和された試料対本発明試料

試 料	保存(cure)日数	浸出液中のヒ素(ppm)
8	42	<0.1
9	85	<0.1
10	378	<0.1
11	451	<0.1
12	652	<0.1
C-28	31	0.13
C-29	87	<0.1
C-30	663	0.4

使用したセメントの種類はポルトランドVであり、セメント対固体の重量比は10.0であり、pHは約9に調整された。浸出液中におけるヒ素濃度の相違はこれらの試料において、恐らくは上記に示したように高いセメント対固体の比(10.0)に起因して余り顕著でない。本発明対未酸化試料について浸出液中におけるヒ素濃度の若干の低下が、長い保存(cure)時間(約660日)に対して観察された(実施例12及びC-30参照)。

代理人 浅 村 皓